Dolgozat a kolozsvári Ferencz József tud. egyetem vegytani intézetéből.
Igazgató: Dr. Fabinyi Rudolf.

ÚJ MÓDSZER

AZ ALKÁLIFÉMEKNEK (K, Na) KALCIUM- ÉS MAGNÉZIUMFÉMEKTŐL VALÓ KVANTITATIV ELVÁLASZTÁSÁRA.

IRTA

KŐSZEGI DÉNES.

KÜLÖNLENYOMAT

A «BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK» 1913. ÉVFOLYAMÁNAK 22. SZÁMÁBÓL.

BUDAPEST.

PALLAS RÉSZVÉNYTÁRSASÁG NYOMDÁJA.

1913.

Dolgozat a kolozsvári Ferencz József tud. egyetem vegytani intézetéből.
Igazgató: Dr. Fabinyi Rudolf.

ÚJ MÓDSZER

AZ ALKÁLIFÉMEKNEK (K, Na) KALCIUM- ÉS MAGNÉZIUMFÉMEKTŐL VALÓ KVANTITATIV ELVÁLASZTÁSÁRA.

IRTA

KŐSZEGI DÉNES.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

KÜLÖNLENYOMAT

A «BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK» 1913. ÉVFOLYAMÁNAK 22. SZÁMÁBÓL.

BUDAPEST.

PALLAS RÉSZVÉNYTÁRSASÁG NYOMDÁJA.

1913.

Méltóságos

Dr. Fabinyi Rudolf úrnak,

egyetemi rendes tanár, udvari tanácsos stb.

mély tisztelettel

ajánlja tanítványa:

a szerző.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544719_0033

Graham[1] a vízmentes chloridoknak alkoholokra való hatását tanulmányozva, azt tapasztalta, hogy alkoholokkal igen sok fémchlorid képez addiciós termékeket. Ilyen fémchloridok pl. $SnCl_4$, $SbCl_5$, Fe_2Cl_6, $CaCl_2$, $MgCl_2$ és LiCl. Ezek közül behatóbban vizsgálták *Simon*[2] a $MgCl_2$ és LiCl-nak, *Heindl*[3] pedig a $CaCl_2$-nak alkoholokkal képezett addicziós vegyületeit. E vizsgálatokból kitűnt, hogy az említett fémchloridok vízmentes állapotban alkoholokkal melegítve, teljesen feloldódnak s a feloldott chlorid mennyiségének megfelelőleg szirupsűrűségü, nehezen folyó oldatok keletkeznek, a melyekből az alkohollal képezett addicziós vegyületek kévealaku kristályhalmazokban válnak ki. Simon vizsgálatai szerint a $MgCl_2$ 6 molekula methyl- és ugyanannyi aethylalkoholt köt le, Heindl a $CaCl_2$-nál pedig azt találta, hogy ennek egy molekulája 3 molekulasúlynyit köt le az aethyl-, isobutyl- és erjedési amylalkoholból s sikerült neki ezen addicziós vegyületeket szilárd állapotban is előállítania. Ezek a vegyületek csak teljesen száraz helyen, vákuumban tarthatók el, levegőn nagyon gyorsan szétfolynak, vízzel érintkezve pedig elbomlanak.

A LiCl-nak ama sajátságát, hogy aethylalkoholban oldódik, már régebben felhasználták a Li kvantitativ meghatározására. A Li meghatározására szolgáló s ma általánosan elterjedt Goochféle[4] módszernél ugyancsak egy alkohollal — amylalkohollal történik a Li-nak a K és Na-tól való elválasztása, mely utóbbiak

[1] Pogg. Ann. 15., 150.
[2] J. f. pr. Chem. [2] 20., 373.
[3] Monatshefte f. Chem. 2., 209.
[4] Proceedings of the Americ. Academy of Arts and Sciences 22. [14] 177.

amylalkoholban Gooch szerint csak elenyészően csekély nyomokban oldódnak (NaCl = 1 : 30.000, KCl = 1 : 24.000).

A kvantitativ kémiai analizis menetén az alkáliák meghatározásánál a Ca és Mg-sók leválasztása igen hosszadalmas és kényelmetlen művelet. Ebből kifolyólag azok a tapasztalatok, melyek a $CaCl_2$- és $MgCl_2$-nak alkoholokban való oldhatóságára vonatkoznak, analytikai szempontból igen nagy figyelmet érdemelnek. A Li meghatározására szolgáló metódusok alapján közelfekvőnek látszott a gondolat, hogy a $CaCl_2$ és $MgCl_2$-nak alkoholokban való oldhatóságát előnyösen fel lehet használni az alkálichloridoknak a kalcium és magneziumtól való elválasztására; mert nem kell mást tennünk, mint valamilyen alkohollal a Ca és Mg chloridjait kioldani az alkálichloridok mellől.

Az alkáliákat csakis az esetben kaphatjuk meg hiánytalanul, ha a sótömeg, a melyből az alkáliákat kioldjuk, víznek nyomait sem tartalmazza; s így természetes, hogy a víz forráspontjánál magasabb forráspontu alkoholt kell erre a czélra választanunk, hogy lehetségessé váljék a víz nyomainak teljes kiüszöbölése. Legjobban meg fog felelni erre a czélra a közönséges vízmentes amylalkohol, a melynek forráspontja 130—132° C. között van s így a vizet tartalmazó sómaradékból, ha amylalkohollal melegítjük, a víz teljesen kiűzhető a nélkül, hogy az alkoholból számbavehető mennyiséget elveszítenénk. Azok a kisérletek, a melyeket a kálium- és nátriumchloridnak ily módon való együttes meghatározására végeztem, teljes mértékben igazolják a fent vázolt módszer használható voltát és lehetővé teszik, hogy aránylag kevés gyakorlattal a régebbi eljárásokkal szemben sokkal gyorsabb és legalább is olyan pontos elemzéseket végezhessünk.

A módszer használható voltát általánosságban egy pár sókeverék elemzésével igazolni lehetett volna s hogy mégis három csoportból választottam példákat, annak oka az, hogy a módszerrel olyan irányban is kivántam összehasonlító vizsgálatokat végezni, a melyek — szemben az eddig használt módszerrel — az időmegtakarításra vonatkoznak.

* * *

Mielőtt azonban a példákon alkalmazott eljárás részletes ismertetésébe fognék, azokat az előzetes vizsgálatokat fogom ismer-

tetni, a melyekkel mesterségesen előállított sókeverékekben igyekeztem tájékozást szerezni a módszer használhatóságáról.

Mindenekelőtt szükséges volt annak a megállapítása, hogy hosszabb idei kezelés után az amylalkohol mennyit old ki a kálium- és nátriumchloridból. E végből külön-külön kálium- és nátriumchloridot vízmentes amylalkohollal, forrón, külön e czélra szerkesztett készülékben extraháltam. Az extrahálókészülék lényegében megegyezett a Soxhlet-féle extrahálóval, csakhogy az extrahálandó anyagot magában foglaló üveghengert — a mely külön állott — forró gliczerinfürdővel lehetett körülvenni. Ezenkívül a hűtőnek a levegővel közlekedő nyílása egy lefelé hajlított chlórkalciumcsővel volt felszerelve, hogy a készülékbe a levegővel együtt vízgőzök be ne juthassanak.

Körülbelül 0·5 gr.-nyi sót extraháltam ilyen módon 3—4 óráig s azt tapasztaltam, hogy sem a kaliumchlorid, sem a nátriumchlorid mennyiségében mérhető változás nem történt, tehát egész bátran felvehetjük, hogy a kálium- és nátriumchlorid vízmentes amylalkoholban teljesen oldhatatlan.

Ezzel szemben — a mint azt már említettem is — Gooch azt találta, hogy a kalium- és nátriumchlorid amylalkoholban csekély nyomokban oldódik.

Vegytiszta kalcium-, magnezium-, kálium- és nátriumchloridból olyan keverékeket készítettem, a melyek nevezett sókat a legkülönbözőbb arányban tartalmazták.[1] Ily módon igyekeztem megállapítani, hogy aránylag nagy mennyiségü $CaCl_2$ és $MgCl_2$ kis mennyiségü alkálichloridok mellől kioldható-e a nélkül, hogy az utóbbiaknak mennyiségében számottevő veszteség állana elő, másrészről pedig, növelve a $CaCl_2$ és $MgCl_2$ mennyiségét, nem növekszik-e a visszakapott alkálichlorid mennyisége, a mi arra vallana, hogy az utóbbiaktól nem lehet az alkoholos addicziós vegyületeket eltávolítani, ha Ca és Mg nagyobb mennyiségben van jelen.

Tiszta KCl-ot és NaCl-ot egyenlő mennyiségben véve, vízben feloldottam s ebből az oldatból egy bizonyos lemért mennyiséget bepárologtattam. Az így nyert KCl és NaCl keveréket szárítás és

[1] A lithiumra vonatkozólag nem terjesztettem ki a vizsgálatot, minthogy ennek amylalkoholban való kvantitativ oldódása ismeretes és a Gooch-féle módszer bizonysága szerint teljesen megbízható eredményeket ad.

enyhe izzí-tás után mértem és ez a mennyiség szolgált a kisérlet kiindulási anyagául. Ehhez a keverékhez mértem most hozzá a $CaCl_2$-ot és $MgCl_2$-ot s az egészet kevés vízben feloldottam.

A kalcium- és magneziumchloridnak e keverékből való teljes kivonása csak akkor sikerül, ha a víznek még a nyomai is el vannak távolítva, továbbá a KCl és NaCl csak akkor oldhatatlan amylalkoholban, ha az teljesen vízmentes. E végből szükséges, hogy hosszabb ideig az amyalkohol forráspontját megközelítő hőmérsékleten dolgozzunk s hogy e mellett mégis kevés amylalkohol párologjon el, legczélszerübb — a mint azt a Gooch-féle eljárásnál is szokták — Erlenmeyer-lombikot használni. Jelen esetben azonban a visszamaradt kálium- és nátriumchloridnak az Erlenmeyer-lombikból való kivétele különösen kis mennyiségeknél — a mikor is az amylalkohollal való kezelés után a visszamaradt anyag igen erősen az edény falához tapad — nem valami könnyü.[1] Tekintettel ezen körülményekre, a meghatározást üvegcsészében végeztem, a melybe oly módon illesztettem egy felfordított szárnélküli tölcsért, hogy annak pereme éppen az üvegcsésze kiöntője alá ért. Ennél a berendezésnél a kondenzálódott amylalkohol a tölcsér falán az edénybe visszafolyt s a művelet végeztével a tölcsért eltávolítva az üvegcsészéből, most már igen könnyen ki lehetett venni az oldhatatlanul visszamaradt szilárd kálium és nátriumchloridot.

A meghatározásokat a következő módon hajtottam végre. Az alkáliákat, továbbá a kalciumot és magneziumot tartalmazó oldatot lapos fenekü, kb. 12 cm. átmérőjü, kiöntővel ellátott üvegcsészében vízfürdőn bepároltam s mintegy 30 cm^3 amylalkoholt töltve a száraz maradékra, a szárnélküli tölcsért a csészébe illesztve, homokfürdőn igen kis lánggal melegítettem. Melegítés közben meg lehet figyelni, hogy a víz mikor távozott el már teljesen a folyadékból: ugyanis a míg vízgőzzel kevert amylalkoholgőzök kondenzálódnak a tölcsér falán, a visszafolyó amylalkoholtól határozottan különvált vízcseppek is gördülnek lefelé;

[1] Azon készüléket, a melylyel az alkáliáknak amylalkoholban való oldhatóságát tanulmányoztam, itt szintén lehetne használni; ez azonban a máskülönben igen egyszerü eljárást meglehetősen komplikálná s ezért igyekeztem a készüléket egy olyan egyszerü berendezéssel helyettesíteni, a mely minden laboratóriumban könnyen előteremthető.

ha a víz elpárolgott, akkor az amylalkohol mint egészen egynemü folyadék folyik vissza az üvegcsészébe.

A vízgőz teljes elhajtása után még egy óráig melegítettem az oldatot, hogy az összes kalcium- és magneziumchlorid biztosan alkoholáttá alakuljon s közben üvegbottal az összetapadt darabos sótömeget szétnyomkodtam, hogy minél nagyobb felületen érintkezzék az amylalkohollal. Az amylalkoholos oldatot a szilárd maradékról egy előre elkészített Gooch-tégelyen keresztül leszűrtem és a sótömegre ismét 30 cm^3 amylalkoholt töltve, az előbbi módon még egy félóráig melegítettem s ezután az egész sótömeget a Gooch-tégelybe vittem. Forró, vízmentes amylalkohollal való háromnégyszeri mosás után csupán a tiszta káliumchlorid és nátriumchlorid maradt vissza a tégelyben, a melyből meleg vízzel kioldottam, az oldatot platinacsészében bepároltam s a maradékot szárítás és enyhe izzítás után lemértem.

A sókeverékek elemzésénél nyert eredményeket az I. számu táblázatban állítottam össze.

I. TÁBLÁZAT.

Sorszám	$CaCl_2$	$MgCl_2$	Lemért		Talált	Eltérés
			KCl	NaCl	KCl + NaCl	
	gramm okban					
1	1·5	1·5	0·1000	0·1000	0·1976	— 0·0024
2	1·5	1·5	0·1000	0·1000	0·1966	— 0·0034
3	2·0	2·0	0·1000	0·1000	0·1966	— 0·0034
4	2·0	2·0	0·0500	0·0500	0·0974	— 0·0026
5	3·0	3·0	0·0250	0·0250	0·0476	— 0·0024
6	3·0	3·0	0·0250	0·0250	0·0470	— 0·0030
7	4·0	2·0	0·0200	0·0200	0·3968	— 0·0032
8	4·0	2·0	0·0200	0·0200	0·3974	— 0·0026

Az I. táblázatban feltüntetett adatokból kitünik, hogy a lemért és talált mennyiségek közötti különbség független a keverékben jelenlevő $CaCl_2$ és $MgCl_2$ valamint kálium- és nátriumchlorid mennyiségétől s az eltérés minden esetben körülbelül ugyanaz. Az eltérések valószinüleg technikai okokra s ama körülményre vezethetők vissza, hogy a szabad levegőn dolgozva, kevés vízgőz belejut az amylalkoholba. Ez a kisérleti hiba azonban oly csekély, hogy az eredmények pontosságát számbavehető módon nem befolyásolja.

A visszamaradt alkálichloridokat tisztaságukra megvizsgálva, sem kalcium, sem magnézium nem volt bennük kimutatható.

Minthogy az amylalkohol a kalciumnak, magnéziumnak és lithiumnak csak a chloridjaival képez alkoholátokat, továbbá a káliumnak és nátriumnak csupán chloridjai oldhatatlanok benne teljesen, minden esetben szükséges, hogy az összes jelenlevő sókat chloridokká alakítsuk. Az így előkészített anyagból azután a már ismert módon könnyen és gyorsan meghatározhatjuk az összes kálium- és nátriumchloridot.

Azok a kisérleteim, a melyekkel a szilikátokban, karbonátokban, növényi hamuban és ásványvizekben végeztem alkálimeghatározásokat, tulajdonképen csak arra szolgáltak, hogy az anyagot az amylalkoholos kezelésre előkészítsem, arra alkalmassá tegyem.

Alkáliák meghatározása szilikátokban.

Azon eljárások között, a melyek alkáliáknak szilikátokban való meghatározására szolgálnak, az elsők között van a Lawrence-Smith-féle módszer[1] nemcsak aránylag gyors és kényelmes volta miatt, hanem az elérhető pontosság tekintetében is. Minthogy ezen módszernél a feltárás nagy mennyiségü kalciumkarbonáttal történik kétszeres, sőt néha háromszoros lecsapás — előbb ammoniumkarbonáttal, azután ammoniumoxaláttal — szükséges ahhoz, hogy a kalciumot teljesen eltávolíthassuk az alkáliákat tartalmazó oldatból s mivel az ammoniumoxaláttal történő leválasztás csak úgy tökéletes, ha az oldatot a reagens hozzáadása után mintegy 12 óráig állani hagyjuk, az eljárás a leggyorsabb dolgozás mellett is két teljes napot vesz igénybe. Ezenkívül még az a — bár nem lényeges — hibája is megvan a módszernek, hogy a feltárásnál a karbonátalakban kiváló magnéziumot az alkáliák kioldásakor teljesen oldhatatlannak tekinti s így a kis mennyiségben feloldott magnézium leválasztását elhanyagolja. Természetesen a technikai czélokat szolgáló elemzéseknél az ilyen kis eltérés, a mit ez a kevés magnézium okoz, nem jöhet tekintetbe, de az exakt tudományos meghatározásoknál kivánatos, hogy a mennyiben lehetséges, a valóságnak megfelelő eredményeket kapjunk.

A kalcium nagyobb mennyiségét előbb ammoniumkarbonáttal

[1] Amer. Jour. Chem. Soc. 1. [2.] L., S. 269. és Ann. d. chem. u. Pharm.

távolítjuk el az oldatból s az ezek után még bennmaradt kalcium teljes lecsapását ammoniumoxaláttal végezzük; mindkét esetben ammoniás oldattal dolgozunk, a mi még jénai üvegedények használata mellett is számottevő hibát okozhat s a kapott alkálichloridok mennyiségét megnöveli. Saját kisérleteim szerint 5%-os ammoniaoldat a jénai üveghengerek 100 cm^2 felületéről, 1 órai forralás alatt, középértékben 1 milligramm alkáliát old ki. Tekintettel erre a körülményre, azoknál az összehasonlító vizsgálatoknál, a melyeket az amylalkoholos módszer ellenőrzéseül végeztem, lehetőleg elkerültem az üvegedények használatát s különösen a hosszadalmas bepárlásokat platinacsészében végeztem. A gyakorlatban azonban lehetetlen ilyen czélra a platinaedények használata. Igen nagy edények volnának ugyanis szükségesek ahhoz, hogy a bepárlás elég gyorsan történjék s ez a platina árának mai állása mellett egyáltalában nem volna gazdaságos.

Azokat a vizsgálatokat, a melyeket alkáliáknak szilikátokban való meghatározására végeztem, úgy hajtottam végre, hogy a Lawrence-Smith-módszert az amylalkoholos eljárással kombináltam s a kapott eredmények helyességéről úgy győződtem meg, hogy ugyanazon anyagból párhuzamosan, az eredeti eljárással is végeztem elemzéseket. Az eredmények összehasonlításából arra is lehet következtetést vonni, hogy pontosabb eredményeket szolgáltat-e az új kombinált módszer az eredeti eljárással szemben.

A Lawrence-Smith-féle eljárásnak alapja az, hogy a finomra elporított szilikátok ammoniumchloriddal és kalciumkarbonáttal erősen hevítve, úgy tárodnak fel, hogy az alkáliák chloridokká, a többi fémek pedig — közöttük a magnézium is — oxidokká alakulnak át; a kovasav mint kalcziumszilikát válik ki. A feltárásnál végbemenő vegyfolyamatot — az orthoklas esetére nézve — az alábbi egyenlet tünteti fel:

$$2\,KAlSi_3O_8 + 6\,CaCO_3 + 2\,NH_4Cl = 6\,CaSiO_3 + 6\,CO_2 + \\ + Al_2O_3 + 2\,KCl + NH_3 + H_2O.$$

A hevítés folytán összezsugorodott tömeget forró vízzel kilúgozva, az alkálichloridok és a fölös kalciumchlorid kioldódnak, a többi alkotórész pedig oldhatatlanul visszamarad.

A meghatározáshoz teljesen tiszta ammoniumchlorid és kalciumkarbonát szükséges. A tiszta ammoniumchloridot a közönséges kereskedésbeli sóból szublimálással állítjuk elő, a kalcium-

karbonátot pedig márványból a következő módon készítjük: A márványt egy nagyobb berlini porczellán csészében sósavval feloldjuk, az esetleg benne levő vas NH_4OH-dal való eltávolítása után a kalciumkarbonátot ammoniumkarbonáttal kicsapjuk. Az így nyert csapadékot előbb dekantálással, majd szűrőn addig mossuk, a míg chlórreakcziót már nem ad. Igy majdnem teljesen alkálimentes kalciumkarbonáthoz jutunk. Azt a kevés alkáliát, a mit még tartalmaz (8 gr.-ként 0·0012—0·0016 gr.) egy vakpróbával egyszersmindenkorra meghatározzuk és a kapott eredményekből mindig levonjuk.

A meghatározáshoz 0·5 gr. anyagot mérünk le és ugyanannyi sublimált ammoniumchloriddal achátmozsárban bensőleg eldörzsöljük. Ezután 3 gr. tiszta kalciumkarbonáttal összedörzsölve, az egész keveréket fényezett fekete papiros fölött gondosan platinatégelybe töltjük s az achátmozsarat még 1 gr. kalciumkarbonáttal utána mosva, ezt is a tégelybe öntjük.

Az így előkészített anyagot előbb mitegy $^1/_4$ óráig enyhén melegítjük, miközben ammoniagáz fejlődik. Ennek megszünte után a lángot nagyobbítjuk s erős Teclu-égővel $^3/_4$ óráig hevítjük. A kellő magas hőmérséklet elérése végett czélszerü a tégelyt egy agyag vagy azbeszt kürtőben hevíteni. Az anyagot, a mely feltárás közben összezsugorodik, kihülés után a tégelyből kivéve, platinacsészében forró vízzel digeráljuk s a nagyobb szemcséket üvegbottal szétnyomkodjuk; előbb dekantálással, majd az egész anyagot szűrőre vive, az oldhatatlan részt addig mossuk, míg a mosóvíz egy próbája salétromsavval megsavanyítva, ezüstnitráttal már nem reagál. A feltárás tökéletes voltáról meggyőződést szerezhetünk, ha a szűrőn maradt anyagot sósavban feloldjuk. Ha a kocsonyásan kiváló kovasavon kívül szilárd szemcsék maradnának oldhatatlanul, úgy ez arra mutat, hogy a feltárás nem volt tökéletes. Ebben az esetben az egész művelet megismétlendő.

Az oldatot, a mely az alkálichloridokon kívül igen sok kalciumot is tartalmaz, ammoniával és ammoniumkarbonáttal elegyítve melegítjük s a kicsapott kalciumkarbonáttól megszűrjük. Minthogy ez a csapadék kevés alkálichloridot zárhat magába, ismét feloldjuk s újra kicsapva és szűrve, a két szüredéket egyesítjük. A szüredékből a még benne levő kalciumot ammónium-

oxaláttal távolítjuk el. Előbb azonban platinacsészében az egész oldatot szárazra pároljuk s az ammoniumsókat elűzzük. A száraz maradékot most kevés vízben oldva, ammoniával és ammoniumoxaláttal elegyítjük s 12 órai állás után a kivált kalciumoxalátról platinacsészébe szűrve, ismételt bepárlás után enyhén kihevítjük.

Az esetleg képződött karbonátchloriddá alakítása végett a maradékot kevés híg sósavval megnedvesítjük s ismételt óvatos enyhe hevítés után mérjük. Ilyen módon az összes alkálichloridokhoz jutunk.

A mint látható, ez a módszer alkalmas arra, hogy az amylalkoholos eljárással egybekössük s ez a módosítás, mint később kitünik, csak előnyére válik a Lawrence-Smith-féle módszernek.

Ha a feltárás és az oldhatatlan anyagról való leszűrés után az oldatot sósavval megsavanyítjuk, akkor az oldatban csupán chloridok lesznek s a nagymennyiségü kalciumchloridot könnyen kioldhatjuk amylalkohollal s így a hosszadalmas kétszeri lecsapást, azonkívül az ezzel együtt járó ammoniumsók elűzését elkerüljük.

Az oldhatatlan maradékról leszűrt oldatot sósavval megsavanyítva szárazra pároljuk s azután mindjárt amylalkohollal kezelhetjük. Megtörténik néha, hogy kevés kovasav marad vissza az oldatban, a melynek teljes eltávolítása végett tanácsos még az amylalkahollal való kezelés előtt a száraz maradékot konczentrált sósavval megnedvesíteni, 110 C°-on kiszárítani, sósavas vízben feloldani s azután megszűrni. Egyébként az amylalkohollal való kioldás teljesen úgy történik, a mint azt az előzetes kisérleteknél már leírtam.

Ennek a módosításnak, azonkívül — hogy a kalciumchlorid kétszeri kicsapása, továbbá az ammoniumsók elűzése szükségtelenné válik — még megvan azon előnye is, hogy nem dolgozunk ammoniás oldatokkal s így a porczellán- vagy üvegedényekből nem kerülhetnek anyagunkhoz idegen alkáliák.

Öt különböző szilikát összes alkálitartalmát az amylalkoholos eljárással s párhuzamosan a lecsapási eljárással határoztam meg s a nyert eredményeket a II. táblázatban foglaltam össze.

Első pillanatra feltűnik e táblázatban, hogy a lecsapási eljárással kapott összes alkálichloridok mennyisége — bár igen kis értékkel — de állandóan nagyobb az amylalkoholos eljárással nyert alkálichloridok mennyiségénél. Ezt a kis többletet, miután

II. TÁBLÁZAT.

Sorszám	A szilikát megnevezése	A meghatározáshoz lemért anyag gr.	Az amylalkoholos eljárással nyert KCl + NaCl			A lecsapási eljárással nyert KCl + NaCl			Eltérés	
			grammokban	középértékben gr.	%-ban	grammokban	középértékben gr.	%-ban	gr.-ban	%-ban
1	Iszapolt agyag 1.	0·5000	0·0248 0·0274	0·0255	5·10	0·0278 0·0260	0·0269	5·38	0·0014	0·28
2	Iszapolt agyag 2.	0·5000	0·0182 0·0184	0·0183	3·66	0·0200 0·0196	0·0198	3·96	0·0015	0·30
3	Amfibol-andesit	0·5000	0·0516 0·0522	0·0519	10·38	0·0530 0·0540	0·0535	10·70	0·0016	0·32
4	Andesit 1.	0·5000	0·0444 0·0436	0·0440	8·80	0·0460 0·0452	0·0456	9·12	0·0016	0·32
5	Andesit 2.	0·5000	0·0386 0·0400	0·0393	7·86	0·0402 0·0412	0·0407	8·14	0·0014	0·28

következetesen megvan, csakis azon okok idézhetik elő, a melyekre már reámutattam. Első sorban a magneziumkarbonátnak a lecsapásnál való figyelmen kívül hagyása szerepel itt. Hogy a Lawrence-Smith-féle eljárásnál tényleg kerül be magnezium az alkálichloridokba, azt kvalitative minden egyes meghatározásnál kimutattam; a lemérés után feloldott alkálichloridokból dinátriumhydrofoszfáttal jól látható pelyhes zavarodás alakjában csapódott le a magnezium. Természetesen ennek kvantitativ meghatározására kis mennyisége miatt nem gondolhattam. A másik tényező ezen különbség előidézésénél az a körülmény, hogy az amylalkoholos eljárásnál ammoniás oldatokkal egyáltalában nem dolgozunk s így az üveg- vagy porczellánedényekből nem oldódhatnak ki alkáliák.

Összefoglalva az elmondottakat, az amylalkoholos eljárás nemcsak munka- és időmegtakarítást jelent a lecsapási eljárással szemben, hanem föltétlenül helyesebb és megbízhatóbb eredményeket szolgáltat, különösen ott, a hol platinaedények nem állanak rendelkezésre és így az ammoniás oldatok bepárlását porczellán- vagy üvegedényekben kellene végezni.

Megjegyzendő még, hogy az amylalkohollal elválasztott alkálichloridokat lemérés után szintén, minden egyes esetben, megvizsgáltam s abban sem kalcium-, sem magneziumchlorid nem volt kimutatható.

Alkáliák meghatározása sósavban oldható ásványokban.

A finoman elporított ásványt sósavban oldjuk s a sósavas oldatból előbb a nehéz fémeket és földfémeket (Ba, Sr) egyszerre csapjuk le. E végből ammoniával telítjük a folyadékot s addig adunk hozzá ammoniumkarbonátot, míg csapadék keletkezik, azután kis fölöslegben sárga ammoniumszulfiddal elegyítve, vízfürdőn felmelegítjük s rövid idei állás után a folyadékot a csapadékról leszűrjük. A szüredék az alkáliákon kívül kevés kalciumot és a magneziumot, továbbá a kémszerek fölöslegét tartalmazza. A fölösleges ammoniumszulfidot sósavval elbontjuk s a kiválott kéntől a folyadékot megszűrve felmelegítjük s az esetleg jelenlévő szulfátokat báriumchloriddal chloridokká alakítjuk. A báriumszulfátról leszűrt oldatot kevés ammoniával és annyi ammoniumkarbonáttal elegyítjük, a mennyi a bárium teljes kicsapására szükséges.

A megszűrt oldatot platinacsészében bepároljuk s enyhe izzítással az ammoniumsókat elűzzük. A maradékban most már csak chloridok vannak, még pedig kevés kalciumchlorid, továbbá magnezium-, lithium-, nátrium- és kalciumchlorid. Ez a keverék tehát alkalmas arra, hogy az ismert módon amylalkohollal a kalcium-, magnezium- és lithiumchloridot kioldjuk s így az összes nátrium- és káliumchloridhoz jussunk.

Ilyen módon egy aragonitban határoztam meg a kálium- és nátriumchlorid mennyiségét, továbbá növényi szárból és gyökérből eredő hamuban végeztem alkálimeghatározásokat. Minden egyes esetben természetesen ellenőrző vizsgálatokat is végeztem, hogy az amylalkoholos eljárással kapott eredmények helyessége felől biztonságban legyek. (L. III. sz. táblázatot.)

Rá kell itt mutatnom még az amylalkoholos módszer azon előnyére, a mely a sok kalcium és magnezium mellett aránylag kevés kálium- és nátriumot tartalmazó ásványok elemzésénél mutatkozik. Ilyen esetben a lecsapási eljárással, ha sok anyagból indulunk ki, temérdek csapadékot kapunk, ha pedig kevésből, akkor a kapott alkáliák mennyisége is oly kevés, hogy a kisérleti hiba tetemes lehet. Ezzel szemben az amylalkoholos eljárás pontosságát a kalcium és magnezium mennyisége egyáltalában nem befolyásolja, tehát igen nagy mennyiségü anyagból indulhatunk ki s így az alkálichloridokból is többet kaphatunk.

Alkáliák meghatározása ásványvizekben.

Az ásványvizekben ugyanúgy történik a kálium- és nátriumchlorid együttes meghatározása, mint a növényi hamuban. Az ásványvizekben is át kell alakítanunk a szulfátokat chloridokká, hogy az amylalkoholos eljárásra alkalmassá váljék a száraz maradék. A vizet első sorban kevés sósavval megsavanyítjuk s ammóniával lecsapjuk a vasat és aluminiumot. A szüredéket ismét megsavanyítva felmelegítjük s a szulfátokat báriumchloriddal chloridokká alakítjuk; a báriumszulfátról leszűrt oldatból azután ammóniumkarbonáttal a fölösleges báriumchloridot eltávolítjuk s az oldatot platinacsészében bepárolva, az ammóniumsókat teljesen elűzzük. A száraz maradékot feloldva és megszűrve, üvegcsészébe töltjük s bepárlás után amylalkohollal extraháljuk.

III. TABLÁZAT.

Sorszám	A anyag megnevezése	Amylalkoholos eljárás: Lemért anyag gr.	Talált KCl + NaCl: grammokban	középértékben gr.	% -ban	Lecsapási eljárás: Lemért anyag gr.	Talált KCl + NaCl: grammokban	középértékben gr.	% -ban	Eltérés % -ban
1	Aragonit	3·0000	0·0604 0·0600	0·0602	2·00	3·0000	0·0632 0·0626	0·0629	2·09	— 0·09
				% -ban	középért. %			% -ban	középért. %	
2	Hamu Statice Gmelinae-levél és szarból	3·62 száraz anyag 3·86 sz. a.	0·3950 0·4386	10·91 11·20	11·05	3·50 sz. a.	0·3936 0·3954	11·24 11·29	11·26	— 0·21
3	Hamu Statice Gmelinae-gyökérből	3·81 sz. a. 4·55 « «	0·1218 0·1360	3·19 2·98	3·08	4·25 sz. a.	0·1360	3·20	—	— 0·12
4	Hamu Statice Tatarica-levél és szárból	3·38 sz. a. 2·67 « «	0·1160 0·0962	3·43 3·60	3·51	3·40 sz. a.	0·1258	3·70	—	— 0·19
5	Hamu Statice Tatarica gyökérből	4·69 sz. a. 4·83 « «	0·0578 0·0726	1·23 1·50	1·36	4·55 sz. a.	0·0687	1·51	—	— 0·15

Két Kőhalomról eredő sós ásványvízben végeztem az amylalkoholos módszerrel meghatározásokat s mind a kettőben lecsapási eljárással is meghatároztam az alkáliák mennyiségét.

IV. TÁBLÁZAT.

Sorszám	A víz összes szilárd maradéka 1 literben gr.	A vizsgálathoz használt mennyiség cm^3	Amylalkoholos eljárással nyert KCl + NaCl			Lecsapási eljárással nyert KCl + NaCl			Eltérés
			gram-mokban	közép-értékben gr.	1 l.-ben gr.	gram-mokban	közép-értékben gr.	1 l.-ben gr.	gr.-ban
1	17·66	10	0·1468 0·1470	0·1469	14·69	0·1474 0·1478	0·1476	14·76	0·0007
2	3·16	50	0·1280 0·1278	0·1279	2·558	0·1290 0·1288	0·1289	2·578	0·0020

Az összehasonlításból kitünik, hogy az amylalkoholos eljárás itt is teljesen megfelelő eredményeket ad, a mi pedig az időmegtakarítást illeti, *körülbelül félannyi idő* alatt fejezhető be vele egy analizis, mint a lecsapási eljárással; akár báriumhydroxyddal, akár mercurioxyddal csapjuk le a magneziumot.

Összefoglalás.

Az amylalkoholos extrahálás előnyei, szemben a lecsapási eljárással, a következőkben foglalhatók össze.

A szilikátokat, a Lawrence-Smith-módszer szerint feltárva, a valóságnak inkább megfelelő eredményeket fogunk kapni, ha a kalciumot a kicsapás helyett amylalkoholos extrahálással távolítjuk el. Az amylalkoholos eljárásnál első sorban elkerüljük az ammónia használatát, a mely az üvegedényekből alkálit old ki. Másrészről az amylalkohol a kalciumchloriddal együtt a kis mennyiségben mindig jelenlevő magneziumnak utolsó nyomait is kioldja úgy, hogy már theoretice is belátható jelen esetben az amylalkoholos extrahálás előnye, a mit az erre vonatkozó kisérletek teljesen igazoltak is. Másik nagy előnye az amylalkoholos eljárásnak abban rejlik, hogy a kalcium kétszeri lecsapása, továbbá az ammoniumsók elűzése és az oxalsav elégetése elmaradván, jelentékeny időmegtakarítással végezhetjük az alkálimeghatározást.

Azokban az esetekben, a hol szulfátok is vannak jelen, nem kerülhetjük el az ammóniumsók használatát az amylalkoholos

eljárás alkalmazása mellett sem, mert a fölösleges báriumchloridot ammóniumkarbonáttal kell eltávolítanunk, de ebben az esetben is megvan a módszernek az a jó oldala, hogy sokkal gyorsabb, mint a lecsapási eljárás.

Sok kalciumot és magneziumot s aránylag kevés alkálit tartalmazó anyagoknál az amylalkoholos módszernek rendkívüli előnye — szemben a lecsapási eljárással — hogy nagymennyiségü anyagból indulhatunk ki s így a kisérleti hibát a minimumra csökkentjük.